

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/43686 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/48**

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedern-  
hausen (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];  
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13861

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, US.

(22) Internationales Anmelde datum:  
28. November 2001 (28.11.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:  
100 59 822.6 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zwei buchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Matthias

---

(54) Title: ACID COSMETIC, DERMATOLOGICAL AND PHARMACEUTICAL AGENTS

(54) Bezeichnung: SAURE KOSMETISCHE, PHARMAZEUTISCHE UND DERMATOLOGISCHE MITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to acid cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents that contain at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, B) optionally one or more other olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally one or more silicon-containing component(s), E) optionally one or more fluorine-containing component(s), F) optionally one or more macromonomers, G) copolymerization optionally proceeding in the presence of at least one polymer additive, H) with the proviso that component A) is copolymerized with at least one component selected from groups D) to G).

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

**WO 02/43686 A2**

**Beschreibung****5 Saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel.**

Die vorliegende Erfindung betrifft saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend kammförmige Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure.

10

Die gegenwärtig verwendeten kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zusammensetzungen liegen meistens in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen vor, d.h. Systemen bestehend aus einer kontinuierlichen wässrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Öl-Phase, oder aus

15 Wasser-in-Öl-Emulsionen, d.h. Systemen aus einer kontinuierlichen fetthaltigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten wässrigen Phase.

Die Wasser-in-Öl-Emulsionen umfassen somit eine kontinuierliche Öl-Phase und lassen zu, dass sich an der Hautoberfläche ein Fettfilm bildet, der den transepidermalen Wasserverlust vermeidet und die Haut vor externen

20 Aggressionen schützt. Diese Emulsionen sind besonders geeignet, um die Haut zu schützen und anzureichern, und insbesondere um trocken Haut zu behandeln. Die Öl-in-Wasser-Emulsionen ihrerseits verleihen der Haut beim Auftragen ein weiches, weniger fettiges und leichteres Gefühl als die Wasser-in-Öl-Emulsionen.

25 Seit einigen Jahren hat sich der Einsatz von Alpha Hydroxy Acids (AHA's) in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zusammensetzungen etabliert. Insbesondere bei Anti-Aging Produkten wird die Abschilferung und Erneuerung der obersten Hautschichten des Stratum Corneums angestrebt. Für dieses sanfte Peeling werden AHA's eingesetzt. Vertreter der AHA's sind z.B.

30 Glykolsäure aus Zuckerrohr, Milchsäure aus Sauermilch, Zitronensäure aus Zitrusfrüchten, Weinsäure aus Wein, Salicylsäure und Brenztraubensäure aus Papayafrüchten.

Die Verwendung von AHA's und deren Salze macht es teilweise notwendig, den pH-Wert der kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen auf einen deutlich sauren Bereich einzustellen.

- 5 Da im kosmetischen Bereich Polyelektrolyte auf der Basis der (Meth)acrylsäure bevorzugt als Verdicker und Gelbildner eingesetzt werden, bereitet der gewünschte niedrige pH-Wert größte Schwierigkeiten eine hinreichende Stabilität der Endformulierungen zu gewährleisten. Ein wesentlicher Nachteil der Verdicker auf Basis Poly(meth)acrylsäure ist die starke pH-Abhängigkeit der
- 10 Verdickungsleistung. So wird im allgemeinen eine hinreichende Viskosität nur dann aufgebaut, wenn der pH-Wert der Formulierung oberhalb von pH 6 eingestellt ist und somit die Poly(meth)acrylsäure in neutralisierter Form vorliegt.

Im Laufe der letzten Jahre etablierten sich Polymere auf dem Markt, die

- 15 Formulierung von tensidarmen Emulsionen und sogar tensidfreien Pseudo-Emulsionen ermöglichen (WO 96/37180 und US 5736125). Hierbei wurde durch hydrophobe Modifikation der konventionellen Poly(meth)acrylate der Zugang zu Polymeren gefunden, die sowohl verdickende als auch emulgierende/ dispergierende Eigenschaften aufweisen können. Beispiele für kommerzielle
- 20 hydrophob modifizierte Poly(meth)acrylate sind <sup>®</sup>Pemulen TR-1 und TR-2 von BF-Goodrich und <sup>®</sup>ACULYN 22 von Rohm und Haas. Da diese hydrophob modifizierte Polymere jedoch ausnahmslos auf der Basis von (Meth)acrylsäure aufgebaut sind, besitzen sie auch die oben erwähnten Nachteile der Poly(meth)acrylate und eignen sich somit insbesondere nicht uneingeschränkt zur Formulierung von sauer
- 25 eingestellten kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Präparaten.

Somit besteht ein Bedarf an sauren kosmetischen, dermatologischen und pharmazeutischen Mittel, die einfach herzustellen sind und hervorragende rheologische und sensorische Eigenschaften und hohe Stabilität besitzen.

- 30 Überraschend wurde nun gefunden, dass sich eine neue Klasse von Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) - die sowohl als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator und/oder Stabilisator geeignet sind -

hervorragend zur Formulierung von sauren kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln eignen.

Gegenstand der Erfindung sind daher saure kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von  $10^3$  g/mol bis  $10^9$  g/mol, besonders bevorzugt von  $10^4$  bis  $10^7$  g/mol, insbesondere bevorzugt  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^6$  g/mol.

- 5 Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure (Acrylamidopropyl-2-methyl-2-sulfonsäure) handeln. Bevorzugt werden die  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Mg}^{++}$ -,  $\text{Ca}^{++}$ -,  $\text{Al}^{+++}$ - und/oder  $\text{NH}_4^+$ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei
- 10 es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ )-Alkylreste oder ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ )-Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der
- 15 Erfindung sind.

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

- 20 Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.
- 25 Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.  
Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren
- 30 Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

Als Gegenionen bevorzugt sind  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Monoalkyl-

5 ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um ( $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ )-Alkylreste oder ( $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ )-Hydroxyalkylreste handeln kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte

10 Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100% betragen.

Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclische N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße

15 von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid,

20 Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.

25 Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der

30 Copolymere, kann 0 bis 99,8 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymeren zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die

- 5 Ketten hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C) auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen, zwitterionischen, oder amphoteren Struktur tragen.
- 10 Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranaloge Reaktionen in Ihre entsprechenden quaternären (z.B. Reaktion mit Dimethylsulfat, Methylchlorid), zwitterionischen (z.B. Reaktion mit Wasserstoffperoxid), betainischen (z.B. Reaktion mit Chloressigsäure), oder amphoteren Derivate überführt werden können.
- 15 Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,
- 20 [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid,
- 25 Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betain.

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und 30 besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils

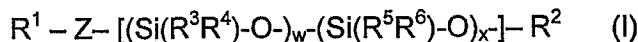
gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen.

Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder

5 gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisationsaktiven Gruppen führt zum Aufbau verzweigter oder vernetzter Strukturen.

10

Bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind solche gemäß Formel (I).



15 Dabei stellt  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $CH_2=CH-CO-$ ), Methacryl- ( $CH_2=C[CH_3]-CO-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

20 Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe  $R^1$  ist eine geeignete chemische Brücke  $Z$  erforderlich. Bevorzugte Brücken  $Z$  sind  $-O-$ ,  $-(C_1 - C_{50})Alkylen-$ ,  $-(C_6 - C_{30})Arylen-$ ,  $-(C_5 - C_8)Cycloalkylen-$ ,  $-(C_1-C_{50})Alkenylen-$ ,  $-(Polypropylenoxid)_n-$ ,  $-(Polyethylenoxid)_o-$ ,  $-(Polypropylenoxid)_n(Polyethylenoxid)_o-$ , wobei  $n$  und  $o$  unabhängig voneinander

25 Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Weiterhin geeignet als Brückegruppierungen  $Z$  sind  $-(C_1 - C_{10})Alkyl-(Si(OCH_3)_2)-$  und  $-(Si(OCH_3)_2)-$ .  
Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten repräsentiert.

30 Die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  bedeuten unabhängig voneinander  $-CH_3$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-C_6H_5$  oder  $-O-C_6H_5$ .  
Die Indizes  $w$  und  $x$  repräsentieren stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250, betragen.

Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

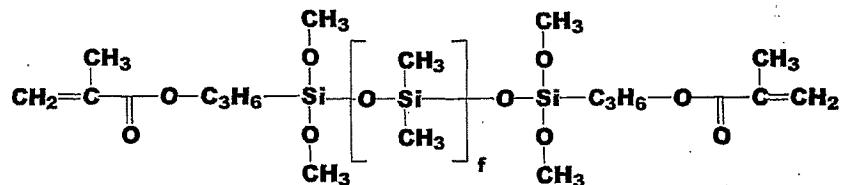
R<sup>2</sup> kann einerseits einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, 5 arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub> - C<sub>50</sub>)-Kohlenwasserstoffrest symbolisieren (linear oder verzweigt) oder -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -R<sup>7</sup> oder für die Struktureinheit [-Z-R<sup>1</sup>] stehen. Die Bedeutung der beiden Variablen Z und R<sup>1</sup> wurde bereits erklärt. R<sup>7</sup> steht für weitere Si-haltige Gruppierungen. Bevorzugte R<sup>7</sup>-Reste sind -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -O-Si(Ph)<sub>3</sub>, -O-Si(O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und 10 -O-Si(O-Si(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph).

Wenn R<sup>2</sup> ein Element der Gruppe [-Z-R<sup>1</sup>] darstellt, handelt es sich um difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen herangezogen werden können.

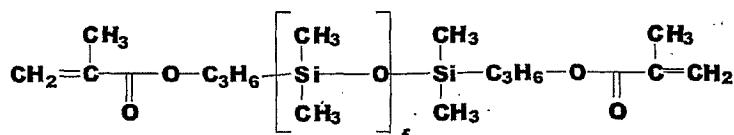
Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige 15 Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

Besonders bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind die folgenden acrylisch- oder methacrylisch modifizierten silikonhaltigen Komponenten:

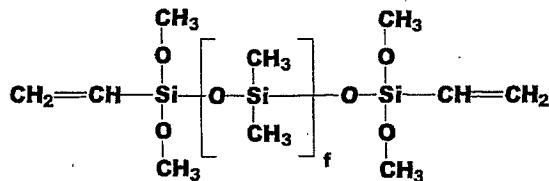
20



Methacryloxypropylmethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2 bis 500)



25 Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f= 2 bis 500 bis)



Vinyldimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2-500).

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an

5 siliziumhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

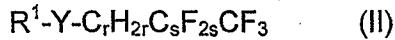
Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfache olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils

10 gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder

15 gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung

20 kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri-, oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II).



Dabei stellt R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch

25 ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R<sup>1</sup> ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH<sub>2</sub>=CH-CO-), Methacryl- (CH<sub>2</sub>=C[CH<sub>3</sub>]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- und Methacrylrest, dar.

Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe R<sup>1</sup> ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkyl-O-,

5 -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)Cycloalkyl-O-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>- und -O-([CH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>)<sub>o</sub>-, wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann.

Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig

10 voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind

Perfluorhexylethanol-methacrylat,

Perfluorhexoylpropanol-methacrylat,

15 Perfluoroctyethanol-methacrylat,

Perfluoroctylpropanol-methacrylat,

Perfluorhexylethanolylpolyglycolether-methacrylat,

Perfluorhexoyl-propanoyl-poly-[ethylglykol-co-propylenglycolether]-acrylat,

Perfluoroctyethanoyl-poly-[ethylglykol-blockco-propylenglycolether]-methacrylat,

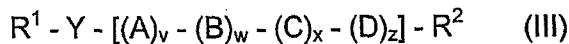
20 Perfluoroctylpropanoyl-polypropylen-glycolether-methacrylat.

Bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymeren kann der Gehalt an geeigneten fluorhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

25 Bei den Makromonomeren F) handelt sich um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den

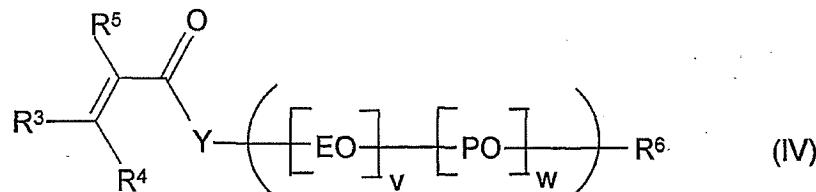
30 Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III).



- 5    $R^1$  stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischer Weise geeignet sind. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $CH_2=CH-CO-$ ), Methacryl- ( $CH_2=C[CH_3]-CO-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- 10   Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CH_2-CH(O)-CH_2OH$ ,  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-O-SO-O-$ ,  $-PH-$ ,  $-P(CH_3)-$ ,  $-PO_3-$ ,  $-NH-$  und  $-N(CH_3)-$ , besonders bevorzugt  $-O-$ .
- 15   Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten,
- 20   Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.  
Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel  $\geq 1$  sein muss.
- 25   Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.  
 $R^2$  bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1-C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest,  $OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$  oder ist gleich der Struktureinheit  $[-Y-R^1]$ .
- 30   Im Falle von  $R^2$  gleich  $[-Y-R^1]$  handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymeren geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).



5

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich H oder -CH<sub>3</sub>, besonders bevorzugt H; R<sub>5</sub> ist gleich 10 H oder -CH<sub>3</sub>; und R<sub>6</sub> ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen 15 unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel  $\geq 1$  sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

20 Weiterhin insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende Struktur gemäß Formel (IV):

Bezeichnung	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0

Bezeichnung	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	v	w
<sup>®</sup> T-250-crotonat	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0
<sup>®</sup> OC-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	3	0
<sup>®</sup> OC-105-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	10	5
<sup>®</sup> Behenyl-010-methyaryl	H	H	H	-Behenyl	10	0
<sup>®</sup> Behenyl-020-methyaryl	H	H	H	-Behenyl	20	0
<sup>®</sup> Behenyl-010-senecionyl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Behenyl	10	0
<sup>®</sup> PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
<sup>®</sup> B-11-50-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Butyl	17	13
<sup>®</sup> MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	18	0
<sup>®</sup> P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
<sup>®</sup> O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit

(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> C-080)

5 C<sub>11</sub>-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> UD-080)

(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> LA-070)

(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> LA-110)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> T-080)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> T-150)

10 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> T-110)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> T-200)

(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol<sup>®</sup> T-250)

(C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder

iso-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 25 EO-Einheiten

15 Bei den Genapol<sup>®</sup>-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, GmbH.

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis 10<sup>6</sup> g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10<sup>4</sup> g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Makromonomeren bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% oder 70 bis 99,5 Gew.-%, betragen. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 1 bis 20 Gew.-% oder 75 bis 95 Gew.-%.

5

Bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

10 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und E) erhältlich sind.

15 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

20

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet werden.

30 Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter

Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Ppropfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymer eingelegt werden.

5. Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymeren während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven 10 G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.

Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen, bevorzugt in t-Butanol, lösliche Homo- und Copolymeren. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.

15. Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymeren aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder 20 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.

Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15®, K20® und K30® von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-Vinylcaprolactame) und Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid

25. und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können. Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt  $10^2$  bis  $10^7$  g/mol, besonders bevorzugt  $0,5 \cdot 10^4$  bis  $10^6$  g/mol.

Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymeren vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid;

- 5 Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylopropantriacrylat (TMPTA) und Trimethylopropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester,
- 10 Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.  
Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylopropantriacrylat (TMPTA).  
Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren, beträgt bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders
- 15 bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder

- 20 hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.
- 25 Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

30

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden.

Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B.

5 Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

Als Polymerisationsmedium können alle Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich 10 radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und die Bildung hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomén. In einer besonders bevorzugten Ausführungsweise wird t-Butanol als Reaktionsmedium verwendet. Mischungen aus zwei- oder mehreren Vertretern der 15 beschriebenen potentiellen Lösungsmitteln sind selbstverständlich ebenfalls erfindungsgemäß. Dies schließt auch Emulsionen von nicht miteinander mischbaren Solventien ein (z.B. Wasser/Kohlenwasserstoffe). Grundsätzlich sind alle Arten der Reaktionsführung geeignet, die zu den erfindungsgemäßen Polymerstrukturen führen (Lösungspolymerisation, Emulsionsverfahren, 20 Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren, Suspensionsverfahren, Substanzpolymerisation, Gelpolymerisation usw.). Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

25 Die nachfolgende Auflistung zeigt 67 Copolymere, die für die Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel besonders vorteilhaft geeignet sind. Die verschiedenen Copolymeren Nr. 1 bis Nr. 67 sind gemäß den folgenden Herstellverfahren 1, 2, 3 und 4 erhältlich.

30 Verfahren 1:  
Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol herstellbar. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe

des entsprechenden t-Butanol löslichen Initiators (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden nach beendeter Reaktion (2 Stunden) durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

5 Verfahren 2:

Diese Polymere sind nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) gestartet. Die 10 Polymere werden anschließend zerkleinert und nach Trocknung die Polymere isoliert.

Verfahren 3:

Diese Polymere sind nach dem Emulsionsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei 15 werden die Monomere in einer Mischung aus Wasser/organ. Lösungsmittel (bevorzugt Cyclohexan) unter Verwendung eines Emulgators emulgiert, die Reaktionsmischung mittels N<sub>2</sub> inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 80°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) gestartet. Die Polymeremulsionen werden 20 anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch die Polymere isoliert.

Verfahren 4:

Diese Polymere sind nach dem Lösungsverfahren in organischen Lösungsmitteln 25 (bevorzugt Toluol, z.B. auch tert. Alkohole) herstellbar. Dabei werden die Monomere im Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 70°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende 30 Vakuumtrocknung isoliert.

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
1	95 g AMPS 5 g Genapol T-080	1
2	90 g AMPS 10 g Genapol T-080	1
3	85 g AMPS 15 g Genapol T-080	1
4	80 g AMPS 20 g Genapol T-080	1
5	70 g AMPS 30 g Genapol T-080	1
6	50 g AMPS 50 g Genapol T-080	3
7	40 g AMPS 60 g Genapol T-080	3
8	30 g AMPS 70 g Genapol T-080	3
9	20 g AMPS 80 g Genapol T-080	3
10	60 g AMPS 60 g BB10	4
11	80 g AMPS 20 g BB10	4
12	90 g AMPS 10 g BB10	3
13	80 g AMPS 20 g BB10	1
14	80 g AMPS 20 g Genapol LA040	1

### Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
15	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,6g AMA	1
16	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,8 AMA	1
17	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 1,0 g AMA	1
18	628,73 g AMPS 120,45 g Genapol T-250 6,5 g TMPTA	2
19	60 g AMPS 40 g BB10 1,9 g TMPTA	4
20	80 g AMPS 20 g BB10 1,4 g TMPTA	4
21	90 g AMPS 10 g BB10 1,9 g TMPTA	4
22	80 g AMPS 20 g BB10 1,9 g TMPTA	4
23	60 g AMPS 40 g BB10 1,4 g TMPTA	4

### Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt, gepropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
24	95 g AMPS 5 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
25	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
26	85 g AMPS 15 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
27	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1

### Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
28	80 g AMPS, 20 g Silvet 867	1
29	80 g AMPS, 50 g Silvet 867	4

### 5 Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
30	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 0,5 g MBA	4
31	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 1,0 g MBA	1
32	60 g AMPS, 40 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
33	80 g AMPS, 20 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
34	90 g AMPS, 10 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
35	60 g AMPS, 40 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
36	80 g AMPS, 20 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
37	90 g AMPS, 10 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
38	60 g AMPS, 40 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
39	80 g AMPS, 20 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
40	90 g AMPS, 10 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1

### Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
41	87,5 g AMPS, 7,5 g Genapol T-110, 5 g DADMAC	2
42	40 g AMPS, 10 g Genapol T110, 45 g Methacrylamid	2

43	55 g AMPS, 40 g Genapol LA040, 5 g Quat	1
44	75 g AMPS, 10 g BB10, 6,7 g Quat	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
45	60 g AMPS, 20 g Genapol T-80, 10 g Quat, 10 g HEMA	1
46	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 5 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
47	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 10 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
48	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 20 g Quat, 1,4 g TMPTA	1

## 5 Polymere mit fluorhaltigen Gruppen

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
49	94 g AMPS, 2,02 g Fluowet AC 600	1
50	80 g AMPS, 20 g Perfluoroctylpolyethylenglykolmethacrylat, 1 g Span 80	3

Polymere mit fluorhaltigen Gruppen, gepropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
51	80 g AMPS, 10 g Fluowet AC 600, 5 g Poly-NVP	1
52	70 g AMPS, 8 g Perfluoroctylethoxyglycerinmethacrylat, 5 g Poly-NVP	4

10

## Multifunktionelle Polymere

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
53	80 g AMPS, 10 g Genapol LA070, 10 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA	1
54	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250 methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	4
55	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150-	2

	methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly-N-Vinylformamid	
56	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250-methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	1
57	60 g AMPS, 10 g Genapol-BE-020-methacrylat, 10 g Genapol T-250-acrylat, 20 g Quat, 1 g Span 80	1
58	60 g AMPS, 20 g MPEG-750-methacrylat, 10 g Methacryloxyypyldimethicon, 10 g Perfluorooctylpolyethylenglycol-methacrylat, 10 g Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	1
59	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150-methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA	1
60	70 g AMPS, 10 g Genapol T-250-acrylat, 5 g N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, 2,5 g Silvet Y-12867, 2,5 g Perfluorhexylpolyethylenglykolmethacrylat, 10 g Polyethylenglykoldimethacrylat, 4 g Poly[N-Vinylcaprolactam]	1
61	10 g AMPS, 20 g Acrylamid, 30 g N-2-Vinylpyrrolidon, 20 g Silvet 7608, 10 g Methacryloxyppyl dimethicon, 10 g Fluowet AC 812	3
62	60 g AMPS, 10 g DADMAC, 10 g Quat, 10 g Genapol-LA-250-crotonat, 10 g Methacryloxyypyldimethicon, 7 g Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	1
63	50 g AMPS, 45 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly[N-Vinylformamid]	1
64	20 g AMPS, 10 g Genapol T 110, 35 g MAA, 30 g HEMA, 5 g DADMAC	4
65	20 g AMPS, 80 g BB10, 1,4 g TMPTA	1
66	75 g AMPS, 20 g BB10, 6,7 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
67	35 g AMPS, 60 g Acrylamid, 2 g VIFA, 2,5 g Vinylphosphonsäure, 2 Mol-% Fluowet EA-600	4

## Chemische Bezeichnung der Reaktanden:

5 AMPS Acryloyldimethyltaurat, wahlweise Na- oder NH4-Salz  
 Genapol® T-080 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten

	Genapol® T-110	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten
	Genapol® T-250	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglycolether mit 25 EO-Einheiten
	Genapol® LA-040	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyglykolether mit 4 EO-Einheiten
	Genapol® LA-070	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten
5	Genapol® O-150 methacrylat	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglykolether methacrylat mit 15 EO-Einheiten,
	Genapol® LA-250 crotonat	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyglykolether crotonat mit 25 EO-Einheiten
	Genapol® T-250 methacrylat	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten
10	Genapol® T-250 acrylat	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten
	BB10®	Polyoxyethylen(10)Behenylether
	TMPTA	Trimethylolpropantriacrylat
15	Poly-NVP	Poly-N-Vinylpyrrolidon
	Silvet® 867	Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer
	MBA	Methylen-bis-acrylamid
	AMA	Allylmethacrylat
	®Y-12867	Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer
20	Silvet® 7608	Polyalkylenoxid-modifiziertes Heptamethyltrisiloxan
	Silvet® 7280	Polyalkylenoxid-modifiziertes Heptamethyltrisiloxan
	DADMAC	Diallyldimethyl-ammoniumchlorid
	HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
	Quat	2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid
25	Fluowet® AC 600	Perfluoralkylethylacrylat
	Span® 80	Sorbitanester

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Copolymeren wasserlöslich oder wasserquellbar.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren.

- 5 Die beschriebene, optional durchführbare Ppropfung der Copolymeren mit anderen Polymeren führt zu Produkten mit besonderer Polymermorphologie, die in wässrigen Systemen optisch klare Gele ergeben. Ein potenzieller Nachteil der Copolymeren ohne Ppropfung besteht in einer mehr oder weniger starken Opaleszenz in wässriger Lösung. Diese beruht auf bisher nicht zu vermeidenden, 10 übervernetzten Polymeranteilen, die während der Synthese entstehen und in Wasser nur unzureichend gequollen vorliegen. Dadurch bilden sich Licht streuende Teilchen aus, deren Größe deutlich oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt und deshalb Ursache der Opaleszenz sind. Durch das beschriebene, optional durchführbare Ppropf-Verfahren wird die Bildung übervernetzter 15 Polymeranteile gegenüber herkömmlichen Techniken deutlich reduziert oder gänzlich vermieden.

Die beschriebene, optional durchführbare Inkorporation sowohl von kationischen Ladungen als auch von Silizium-, Fluor oder Phosphoratomen in die Copolymeren 20 führt zu Produkten, die in kosmetischen Formulierungen besondere sensorische und rheologische Eigenschaften besitzen. Eine Verbesserung der sensorischen und rheologischen Eigenschaften kann insbesondere bei der Verwendung in rinse off Produkten (insbesondere Haarbehandlungsmittel) als auch leave on Produkten (insbesondere O/W Emulsionen) gewünscht sein.

- 25 Vorteilhafte Eigenschaften zeigen die Copolymeren sowohl in vernetzter als auch in unvernetzter Form. Während vernetzte Systeme z.B. hervorragende Eigenschaftsprofile im Hinblick auf Emulsionsstabilisierung zeigten, konnten insbesondere mit Hilfe der unvernetzten Varianten tensidhaltige Lösungen verdickt werden. Gleiches gilt für elektrolythaltige Systeme, die bekanntermaßen mit 30 Polyelektrolyten nur sehr schwer oder gar nicht zu verdicken sind.

Die Copolymeren können als Verdicker für Mittel auf wässriger oder wässrig-alkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, eingesetzt werden. Des weiteren

eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere als Stabilisator, Dispergiermittel und Konsistenzgeber für wässrig-tensidische Zubereitungen, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder und dergleichen.

Die verdickende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird

- 5 durch eine Assoziation der Polymerseitenketten und der Tenside verstärkt und kann durch die Wahl der Seitenketten der Copolymere und durch die Wahl der Tenside gesteuert werden. Die suspendierende bzw. dispergierende und stabilisierende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch die Assoziation der Polymerseitenketten bzw. funktionellen Gruppen in Haupt- und
- 10 Seitenkette und der in wässrig-tensidischen Mitteln unlöslichen flüssigen Komponenten, beispielsweise Silikonöle, bzw. der unlöslichen Komponenten, beispielsweise Zink-Pyrethione, bedingt.

Die Copolymere eignen sich ebenso als Verdicker und Dispergiermittel, als

- 15 Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber für Emulsionen und Suspensionen, sowie als Gleitmittel, Haftmittel, Verdicker, Dispergier- und Emulgiermittel dekorativer, feststoffhaltiger Zubereitungen. Dabei können auch Mischungen der Copolymere verwendet werden. Die emulgierende, stabilisierende und/ oder konsistenzgebende Wirkung der Copolymere in
- 20 Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten verursacht bzw. verstärkt.

Der pH-Wert der kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mittel ist

- 25 bevorzugt kleiner oder gleich pH 6,5, besonders bevorzugt im Bereich pH 2 bis 6,5, insbesondere bevorzugt im Bereich pH 3 bis 6.

Als saure Komponenten enthalten die Mittel organische oder anorganische Säuren, bevorzugt organische Säuren, insbesondere bevorzugt alpha-

- 30 Hydroxysäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoesäure, Kojisäure,

Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrakte und deren Derivate.

Der Anteil der Säuren in Mitteln beträgt bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders

5 bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführung handelt es sich bei Mitteln um Emulsionen, bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen, bevorzugt mit Viskositäten von 8000 mPas bis 50000 mPas (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von 10 pH 3 bis 6.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung handelt es sich bei den Mitteln um wässrige Gele, bevorzugt um wässrige Gele enthaltend organische Lösemittel, bevorzugt mit Viskositäten von 15000 mPas bis 100000 mPas mPas

15 (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von pH 3 bis 6.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung handelt es sich bei Mitteln um tensidhaltige Formulierungen, besonders bevorzugt um Shampoos, Duschbäder und dergleichen, bevorzugt mit Viskositäten von 1000 mPas bis 15000 mPas mPas

20 (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von pH 3 bis 6.

Die sauren Komponenten in den Mitteln können sowohl in saurer Form als auch in Form ihrer Salze, bevorzugt in Form der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, vorliegen.

25

Die erfindungsgemäßen Mittel können anionische, kationische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphoter Tenside enthalten.

Die Gesamtmenge der eingesetzten Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen 30 Mittel, bevorzugt zwischen 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 12 und 35 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich bevorzugt (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl- und Alkylen-carboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylamidsulfate und -sulfonate, Fettsäurealkylamidpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate, Acylester von

5 Isethionaten,  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykolethersulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester und -diester, Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate, Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäure-methyltauride, Fettsäuresarkosinate, Sulforicinoleate, Acylglutamate.

10 Die Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise der Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie analogen Alkylammonium-Salze.

15 Der Gewichtsanteil der anionischen Tenside liegt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%.

Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumsalze wie

20 Di-(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethyl-ethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl-dimethylbenzyl-

25 ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-polyoylaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyldimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des

N,N-Diethylaminoethylstearylams und -oleylamids mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl

5 vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

10

Als nichtionische Tenside eignen sich Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole); Alkylphenolpolyethylenglykole; Alkylmercaptanpolyethylenglykole; Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole);

15 Polypropylenglykolethoxylate (Pluronics<sup>®</sup>); Fettsäurealkylolamide, (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkyl-, N-Alkoxyhydroxyfettsäureamid, Saccharoseester; Sorbitester und Polyglykolether.

Der Gewichtsanteil der nichtionischen Tenside beträgt bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, 20 besonders bevorzugt 2 bis 10 %, insbesondere bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.

Bevorzugte Amphotenside sind N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-β-aminopropionate und N-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-β-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylaminoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylacetobetain; (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain; 25 Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol<sup>®</sup>, Steinapon<sup>®</sup>), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methoxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxid, z.B. (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-dimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxid.

30

Der Gewichtsanteil der amphoteren Tenside liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Tenside sind Laurylsulfat, Laurethsulfat, Cocoamidopropylbetalain, Natriumcocoylglutamat und Lauroamphoacetat.

Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln Schaumverstärkende

- 5 Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfolbetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mittel können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren und Co-Emulgatoren, kationische Polymere, Filmbildner, sowie weitere in der Kosmetik gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Hydrotrope, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und Dispergiermittel, ferner
- 15 Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen, Antioxidation, UV-Lichtschutzfilter, Pigmente und Metallocide, sowie antimikrobiell wirkende Agentien enthalten.
- 20 Unter Ölkörper ist jegliche Fettsubstanz zu verstehen, die bei Raumtemperatur (25°C) flüssig ist.  
Die Fett-Phase kann daher ein oder mehrere Öle umfassen, die vorzugsweise aus folgenden Ölen ausgewählt werden:
  - 25 Silikonöle, flüchtig oder nicht flüchtig, linear, verzweigt oder ringförmig, eventuell organisch modifiziert; Phenylsilikone; Silikonharze und -gummis; Mineralöle wie Paraffin- oder Vaselinöl; Öle tierischen Ursprungs wie Perhydrosqualen, Lanolin; Öle pflanzlichen Ursprungs wie flüssige Triglyceride, z.B. Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-, Jojoba-, Babassu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-,
  - 30 Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und Kokosnussöl;

Synthetische Öle wie Purcellinöl, Isoparaffine, lineare und/oder verzweigte Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen (C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>)-Fettsäuren mit linearen (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-Fettalkoholen; Ester von verzweigten (C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>)-Carbonsäuren mit linearen (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-Fettalkoholen, Ester von linearen (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Triglyceride auf Basis (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Fettsäuren; Ester wie Dioctyladipat, Diisopropyl dimer dilinoleat; Propylenglycole/-dicaprilat oder Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B. Cetylstearylalkohol; Fluorierte und perfluorierte Öle; fluorierte Silikonöle; Gemische der vorgenannten Verbindungen.

Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw. Sorbitolester; (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Als ionogene Co-Emulgatoren eignen sich z.B. anionische Emulgatoren, wie mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate.

Als kationische Polymere eignen sich die unter der INCI-Bezeichnung „Polyquaternium“ bekannten, insbesondere Polyquaternium-31, Polyquaternium-16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-7, Polyquaternium-22, Polyquaternium-39,

Polyquaternium-28, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, sowie Polyquaternium 37&mineral oil&PPG trideceth (Salcare SC95), PVP-dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, Guar-hydroxypropyl-triammoniumchloride, sowie Calciumalginat und Ammoniumalginat. Des weiteren

5 können eingesetzt werden kationische Cellulosederivate; kationische Stärke; Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden; quaternierte Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol-Polymere; Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen; quaternierte Kollagenpolypeptide; quaternierte Weizenpolypeptide; Polyethylenimine; kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone;

10 Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin; Polyaminopolyamid und kationische Chitinderivate, wie beispielsweise Chitosan. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone und amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, sowie

15 Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US-5,104,645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

Geeignete Filmbildner sind, je nach Anwendungszweck Salze der

20 Phenylbenzimidazolsulfonsäure, wasserlösliche Polyurethane, beispielsweise C<sub>10</sub>-Polycarbamyl, Polyglycerolester, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, -copolymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacetatcopolymer, wasserlösliche Acrylsäurepolymere/Copolymere bzw. deren Ester oder Salze, beispielsweise Partialestercopolymere der Acryl/Methacrylsäure und Polyethylenglykolether von

25 Fettalkoholen, wie Acrylat/Stearath-20-Methacrylat Copolymer, wasserlösliche Cellulose, beispielsweise Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, wasserlösliche Quaterniums, Polyquaterniums, Carboxyvinyl-Polymere, wie Carbomere und deren Salze, Polysaccharide, beispielsweise Polydextrose und Glucan.

30 Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als

Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/ oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-,

5 Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel

10 enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt.

Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen

15 Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-

20 propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Anionentenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden,

Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylipolyhydroxyalkylamiden, Cholesterin,

25 Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

Als Konservierungsmittel in Betracht kommen beispielsweise Phenoxyethanol,

Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

30

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion 5 und Oczopyrox.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als 10 Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/ oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

15 Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel 20 enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen 25 Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2- 30 propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Anionenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Cholesterin,

Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene,

5 Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

10 Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Rinse-off Produkte, besonders bevorzugt Shampoos, Duschbäder, Duschgels und Schaumbäder. Moderne Rinse-off Produkte haben häufig einen hohen Anteil an konditionierenden Wirkstoffen, die auch aus Ölanteilen bestehen können. Folglich 20 können diese Mittel als Emulsionen vorliegen.

In einer weiteren bevorzugten aber Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Leave-on Produkte, bevorzugt in Form von Emulsionen, besonders bevorzugt um Hautpflegemittel Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, 25 Nährcremes, Bodylotions, Salben, Sonnenschutzmittel, Lippenpflegemittel und Deodorantien. Des weiteren eignen sie sich auch für tensidfreie wässrige Mittel und Emulsionen, beispielsweise für Haarkuren und -spülungen, Haargele aber auch für Dauerwellenmittel, Haarfärbemittel, sowie für dekorative Kosmetika, beispielsweise 30 make-ups, eye-shadows, Lippenstifte, Mascara und dergleichen.

Ein wesentlicher Punkt der Erfindung ist, dass die erfindungsgemäßen Mittel auch ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Co-Emulgators und/oder ohne

Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können. Die Mitverwendung von Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern ist somit nicht zwingend, jedoch natürlich möglich. Eine Kombination mit anderen bekannten Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern kann zur Einstellung spezieller

5 kosmetischer Profile und zur Ausnutzung synergistischer Effekte wünschenswert sein.

Die Beschaffenheit der Mittel ist ausgesprochen vorteilhaft:

So sind erfindungsgemäße Emulsionen cremig und salbig und haben überhaupt

10. nicht das gelartige oder sogar gelatineartige Aussehen, wie bei Emulsionen nach dem Stand der Technik, bei denen die äußere wässrige Phase verdickt ist.

Das kosmetische Gefühl auf der Haut ist hervorragend, beim Auftragen auf die Haut verleihen die Emulsionen ein Gefühl der Frische und des Komforts, wobei sie gleichzeitig gehaltvoll und nährend wirken; zudem sind sie sehr weich und

15. komfortabel und in keiner Weise klebrig.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).

Bei den in den Beispielen verwendeten Copolymeren handelt es sich um Vertreter

20. der in der Beschreibung bereits aufgeführten besonders bevorzugten Copolymeren Nr. 1 bis Nr. 67. Die Herstellung erfolgte nach den dort angegebenen Verfahren 1, 2, 3 oder 4 unter Verwendung der bevorzugten Initiatoren und Lösemittel.

Beispiel 1: O/W – Hautmilch mit keratolytischer Wirkung

25

Zusammensetzung

A	Copolymer Nr. 64	1,50 %
	Mineralöl	4,00 %
	Mandelöl	4,00 %
30	<sup>®</sup> Cetiol SN (Henkel)	8,00 %
	Cetearylisononanoat	
	Cetylalkohol	2,00 %
	Staerinsäure	2,00 %

B	®Aristoflex AVC (Clariant)	0,30 %
	Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer	
C	Wasser	ad 100 %
	Zitronensäure	0,30 %
5	Äpfelsäure	0,40 %
	Glykolsäure	0,70 %
	Milchsäure	0,70 %
D	Duftstoffe	0,30 %
10	Herstellung	
I	A und B mischen	
II	Die Komponenten von C mischen.	
III	II zu I hinzugeben	
II	D zu I hinzurühren	
15	III	Emulsion homogenisieren, pH 3,5

Beispiel 2: O/W – Hautmilch für trockene Haut

	Zusammensetzung	
20	A	®EMULSOGEN SRO (Clariant) 1,00 %
		Rapsöl Sorbitolester
		Mineral Öl, perliquidum 5,00 %
		Isopropyl Palmitat 6,00 %
		Jojoba oil 2,00 %
25		Caprylic/Capric Triglyceride 4,00 %
		Soyabohnenöl 3,00 %
B		Copolymer Nr. 18 1,00 %
C		®HOSTAPON CLG (Clariant) 0,60 %
		Natrium Lauroyl Glutamate
30		®AQUAMOLLIN BC Plv. hochkonz. (Clariant) 0,10 %
		Ethylendiamin Tetraacetat, Na-Salz Salt
		Zitronensäure (10 % wässrig) 2,00 %
		Glycerin 3,00 %

	Wasser	ad 100 %
	Konservierungsmittel	q.s.
D	Duftstoff	0,30 %

## 5 Herstellung:

- I A und B mischen .
- II Lösung von C in I einröhren.
- III D zu II zufügen.
- IV Emulsion homogenisieren.

10 V auf pH 4,8 einstellen

## Beispiel 3: W/O Emulsion: Depigmentierungscreme

## Zusammensetzung

15	A	®HOSTACERIN DGI (Clariant)	4,00 %
		Polyglyceryl-2 Sesquioleostearat	
		Cetylalkohol	1,20 %
		Stearinsäure	1,00 %
		®Cetiol V (Henkel KGaA)	5,00 %
20		Decyl Oleat	
		Bienenwachs	2,00 %
		Cyclomethicon	7,00 %
	B	Copolymer Nr. 32	1,5 %
		Kojisäure	1,00 %
25		Kaffeesäure	1,00 %
		Wasser	ad 100 %
	C	PEG 600 (Clariant)	10,00 %
		PEG-12	
		Konservierungsmittel	q.s.
30	D	Duftstoff	0,40 %

## Herstellung:

- I A bei 80°C aufschmelzen

- II B in I einröhren
- III unter Röhren abkühlen
- IV bei 35° C zu IV hinzufügen
- V pH 3,4

5 W/O Emulsion

Beispiel 4: W/O Creme

Zusammensetzung

10	A <sup>®</sup> HOSTACERIN WO (Clariant)	10,00 %
Polyglyceryl-2 Sesquioleostearat, Cera Alba (Bienwachs), Cera Microcrystallina (Microcrystallines Wachs), Mineralöl, Magnesiumstearat, Aluminiumstearate		
	<sup>®</sup> Permulgin 3510 (Henkel KGaA)	4,00%
	Cera Alba (Bienwachs), Petrolatum	
15	Copolymer Nr. 10	1,5 %
	Isopropylpalmitat	7,00 %
	Sheabutter	2,00 %
	Walnussöl	7,00 %
	Vaseline	7,00 %
20	<sup>®</sup> Cetiol V (Henkel KGaA)	5,00 %
	Decyloleat	
B	1,2-Propyleneglycol	3,00 %
	Wasser	ad 100 %
	Zitronensäure	0,30 %
25	Äpfelsäure	0,40 %
	Glykolsäure	0,70 %
	Milchsäure	0,70 %
	Konservierungsmittel	q.s.
C	Duftstoff	0,40 %

30

Herstellung

- I A bei 80°C aufschmelzen
- II B auf 80°C erhitzen.

- III II in I einröhren.
- IV Unter Röhren abkühlen
- V Bei 35°C C zu IV zufügen.
- VI pH ca. 4.5

5

Beispiel 5: Sprüh-Emulsion

10	A	®EMULSOGEN SRO (Clariant)	4,00 %
		Rapsöl Sorbitolesters	
15		Caprylic/Capric Triglyceride	1,00 %
		Cetearyl Isononanoat	0,50 %
		Mineral Öl l.v.	0,50 %
		Isopropyl Palmitat	0,50 %
		Cetearyl Alkohol	0,50 %
20	B	Copolymer Nr. 13	0,20 %
	C	Wasser	add 100 %
		Zitronensäure	3,00 %
		Konservierungsmittel	q. s.
	D	Wasser	37,00 %
25		®HOSTAPON CLG (Clariant)	0,60 %
		Natrium Lauroyl Glutamate	
		Glycerin	5,00 %
		Panthenol	0,50 %
	E	Tocopherol Acetat	0,20 %
		Alkohol	4,00 %

Herstellung

- I A bei ca. 70°C aufschmelzen.
- II B zu I zufügen.
- 30 III C auf ca. 70°C erwärmen.
- IV Herstellung der W/O Emulsion: III in I mit höherer Rührgeschwindigkeit einröhren (ca. 2 min)

- V Lösung von D in IV bei Raumtemperatur einröhren und unter Rühren abkühlen (min. 2 Std.).
- VI E zu V zufügen.
- VII pH 4,8 einstellen

5

#### Beispiele für Tensid -Formulierungen

##### Beispiel 6: Klares Duschbad mit guten Schaumeigenschaften

###### 10 Zusammensetzung

A	®GENAPOL LRO flüssig (Clariant)	40,00 %
	Natriumlaurethsulfat	
B	Duftstoff	0,30 %
C	Wasser	ad 100 %
15	Farbstoff	q.s.
	Konservierungsmittel	q.s.
	®GENAGEN LDA (Clariant)	6,00 %
	Dinatriumlauroamphodiacetat	
	Zitronensäure	5,00 %
20	D Copolymer Nr. 37	1,50 %

###### Herstellung

- I B in A einröhren
- II Komponenten aus C nacheinander zu I zugeben
- 25 III pH auf ca. 5.0 einstellen
- IV Einstellen der Viskosität durch Einröhren von D in II

##### Beispiel 7: Antischuppen Shampoo, klar

###### 30 Zusammensetzung

A	®OCTOPIROX (Clariant)	0,50 %
---	-----------------------	--------

	Pirocton Olamin	
B	Wasser	10,00 %
C	®GENAPOL LRO fl. (Clariant)	30,00 %
	Natriumlaureth Sulfate	
5 D	®Belsil DMC 6032 (Wacker Chemie)	1,50 %
	Dimethicon Copolyol Acetat	
	Duftstoff	0,30 %
E	®ALLANTOIN (Clariant)	0,30 %
F	Wasser	46,40 %
10 G	Farbstoff	q.s.
	Panthenol (Hoffmann La Roche)	1,00 %
	®GENAGEN CAB (Clariant)	8,00 %
	Cocamidopropyl Betaine	
H	Copolymer Nr. 49	1,10 %
15	Zitronensäure	3,00 %

## Herstellung

- I A mit B mischen
- II C in I einröhren bis klare Lösung
- 20 III Komponenten aus D nacheinander in I geben
- IV E in F unter Erwärmen einröhren und dann in I einröhren
- V Komponenten aus G nacheinander in I geben
- VII Einstellen der Viskosität durch Einröhren von H in I
- IIX pH ca. 4,5

25

## Beispiel 8: Anti-age Gel

A	Glycerin	3,00 %
	Wasser	ad 100 %
30	Zitronensäure	0,30 %
	Äpfelsäure	0,40 %
	Glykolsäure	0,70 %
	Milchsäure	0,70 %

	Konservierungsmittel	q.s.
B	Duftstoff	0,30 %
C	Copolymer Nr. 56	1,50 %

## 5 Herstellung

- I A und B mischen.
- II C zu I zufügen.
- III pH auf 5,0 einstellen

## 10 Beispiel 9: Klares Erfrischungsgel, feuchtigkeitsspendend

A	Glycerin	3,00 %
	Ethanol	20,00 %
	Wasser	ad 100 %
15	Konservierungsmittel	q.s.
B	Duftstoff	0,30 %
C	Copolymer Nr. 20	1,50 %

## Herstellung

- I A und B mischen.
- II C zu I zufügen.
- V pH einstellen auf 6,0

## Beispiel 10: Gel mit keratolytischer Wirkung

25	A Wasser	ad 100 %
	Glycerin	3,00 %
	3, 6, 9-Trioxaundecanedioicäure	4,00 %
	Konservierungsmittel	q.s.
30	Duftstoff	0,30 %
	Copolymer Nr. 25	1,50 %

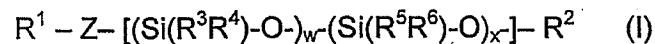
**Herstellung**

- I Komponenten nacheinander vermischen
- II pH 3,8 einstellen

## Patentansprüche:

1. Saure kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische
5. Copolymerisation von
  - A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
  - B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom 10 aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
  - C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 15 D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
  - E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
  - F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch 20 ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) 25 handelt,
  - G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
  - H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer 30 Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird,
- enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.
3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren C) um Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betaein handelt.
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)



handelt, wobei

R<sup>1</sup> einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest darstellt;

Z eine chemische Brücke, bevorzugt ausgewählt aus -O-,  
 5 -((C<sub>1</sub> - C<sub>50</sub>) Alkylen)-, -((C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) Arylen)-, -((C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub>) Cycloalkylen)-,  
 -((C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>) Alkenylen)-, -(Polypropylenoxid)<sub>n</sub>-, -(Polyethylenoxid)<sub>o</sub>-,  
 (Polypropylenoxid)<sub>n</sub>(Polyethylenoxid)<sub>o</sub>-, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann,

10 ((C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) Alkyl)-(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)- und -(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, darstellt;

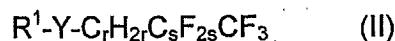
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeuten;

w, x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein muss, und

15 R<sup>2</sup> einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -R<sup>7</sup> oder eine Gruppe -Z-R<sup>1</sup> bedeutet, wobei Z und R<sup>1</sup> die obengenannten Bedeutungen haben und

20 R<sup>7</sup> eine Gruppe der Formel -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -O-Si(Phenyl)<sub>3</sub>, -O-Si(O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -O-Si(O-Si(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph) bedeutet.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um  
 25 Verbindungen der Formel (II)



handelt, wobei

R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;

Y eine chemische Brücke, bevorzugt -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-,

-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-,  
 -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkyl-O-,  
 -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)Cycloalkyl-O-,  
 -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>- und  
 5 -([CH-CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O]<sub>m</sub>)<sub>o</sub>-, wobei n, m und o unabhängig voneinander  
 Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt und  
 r,s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander  
 Zahlen zwischen 0 und 200 sind.

10 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
 gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um Verbindungen der  
 Formel (III) handelt,

$$R^1 - Y - [(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] - R^2 \quad (III)$$

15 wobei R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch  
 ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,  
 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder  
 Styrylrest, darstellt;

20 Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-,  
 -O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-,  
 -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)- darstellt;

25 A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische  
 Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid,  
 Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure,  
 Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien,  
 Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere  
 bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;

30 v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen,  
 wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel  $\geq 1$  ist; und  
 R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen,  
 arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH<sub>2</sub>  
 oder -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt oder gleich [-Y-R<sup>1</sup>] ist.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymeren aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolacton,
- 5 N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.
- 10 8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) erfolgt.
- 15 9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren vernetzt sind.
10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.
- 20 11. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren wasserlöslich oder wasserquellbar sind.
12. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertigen Mittel, 0,01 bis 10 Gew.-% der Copolymeren enthalten.
- 25 13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert kleiner oder gleich pH 6,5 besitzen.
- 30 14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert im Bereich 2 bis 6,5 besitzen.

15. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie organische und/oder anorganische Säuren enthalten.
  
16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den 5 Säuren um alpha-Hydroxysäuren und/oder Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoësäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, sauren Pflanzen- 10 und/oder Fruchtextrakten und deren Derivaten handelt.
  
17. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, an Säuren enthalten.
  
- 15
18. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Emulsionen, wässrige Gele oder tensidhaltige Formulierungen handelt.
  
- 20
19. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Rinse-off Mittel handelt.
  
20. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Leave-on Mittel handelt.